(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-11183

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.⁶

. . . .

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 9 D 11/00 11/16 PTE

PUB

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平5-156597

(71) 出願人 390039734

株式会社サクラクレバス

(22)出顧日

平成5年(1993)6月28日

大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号

(72)発明者 藤沢 俊樹

大阪府大阪市東成区中道1丁目10番17号

株式会社サクラクレバス内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 スキンマーク用インキ組成物

(57)【要約】

【目的】 皮膚に対する密着性に優れ、発汗による影響 が少なく、レーザー光とは異なる色を有する新たなスキ ンマーク用インキ組成物を得ることを主な目的とする。

【構成】 1.

- (1) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種を必須成分とする溶剤成分、(2)溶剤成分に溶解する非赤色色素成分、および(3) β -エトキシエチルメタクリル樹脂を主成分とする固着剤成分を含むスキンマーク用インキ組成物。
- 2. 溶剤成分が、炭素数2~3の脂肪族アルコールの 少なくとも1種をさらに含有する上記項1に記載のスキ ンマーク用インキ組成物。
- 3. 溶剤成分に溶解する多価アルコールの少なくとも 1種をさらに含有する上記項1に記載のスキンマーク用 インキ組成物。

1

【特許請求の範囲】

. . .

【請求項1】 (1) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種を必須成分とする溶剤成分、(2)溶剤成分に溶解する非赤色色素成分、および(3) β-エトキシエチルメタクリル樹脂を主成分とする固着剤成分を含むスキンマーク用インキ組成物。

【請求項2】 溶剤成分が、炭素数2~3の脂肪族アルコールの少なくとも1種を含有する請求項1に記載のス 10キンマーク用インキ組成物。

【請求項3】 溶剤成分に溶解する多価アルコールの少なくとも1種をさらに含有する請求項1または2に記載のスキンマーク用インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、スキンマーク用インキ 組成物に関する。本明細書において、"部"とあるの は、"重量部"を意味する。

【従来技術とその問題点】悪性腫瘍などの放射線照射に よる治療に際しては、患者の所定治療位置に繰り返し正 20 確に放射線を照射するために、皮膚に対するインキ(以 下マーカーということがある)の塗布或いはシールの貼 付によるマーキングが行なわれている。従来最も一般的 に採用されているのは、皮膚に対する赤色マーカーの塗 布である。しかしながら、この場合には、マーカーが、 放射線照射の位置設定を行なうレーザー光の色(赤色) と同系統の色であるため、正確なマーキングが困難であ るという難点がある。特公昭63-44788号公報 は、「アルコール及び水を溶剤とし、グリセリン及び/ 又はプロピレングリコールを調整剤とし、セルロース誘 30 導体、デキストリン及びアミロースの少なくとも1種を 補助調整剤とし、低毒性の食用色素を添加したスキンマ ーク用インキ組成物」を開示している。しかしながら、 このインキ組成物は、「外科手術時のマーキング、市場 やスーパーマーケットにおける果物及び野菜などの表面 に直接マーキングする用途に最適である」と記載されて いることからも容易に推察される様に、短期間のみの使 用を目的としており、極めて容易に除去できるという性 質を有している。従って、放射線照射による治療のため の皮膚のマーキングには、適していない。シールの貼付 40 を行なう場合には、発汗などにより剥がれやすいという 欠点があり、また、最終的にはやはりマーカーによるマ ーキングを行なわなければならないという非常に煩雑な 操作を必要とする。

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、皮 腐に対する密着性に優れ、発汗による影響が少なく、レ ーザー光とは異なる色を有する新たなスキンマーク用イ ンキ組成物を得ることを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な (c 従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を進めた結果、特定の 50 ど。

色素およびを配合したインキ組成物が、所期の目的を達成するものであることを見出した。即ち、本発明は、下

1

(1) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種を必須成分とする溶剤成分、(2)溶剤成分に溶解する非赤色色素成分、および(3) β -エトキシエチルメタクリル樹脂を主成分とする固着剤成分を含むスキンマーク用インキ組

記のスキンマーク用インキ組成物を提供する;

- 2. 溶剤成分が、炭素数2~3の脂肪族アルコールの 少なくとも1種をさらに含有する上記項1に記載のスキ ンマーク用インキ組成物。
- 3. 溶剤成分に溶解する多価アルコールの少なくとも 1種をさらに含有する上記項1または2に記載のスキンマーク用インキ組成物。

本発明によるスキンマーク用インキ組成物において使用 する色素は、以下の要件を備えている必要がある。

- (イ)単一または2種以上の混合状態で赤色以外の色相を示す。
 - (ロ)溶剤成分としての酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチル イソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1 種またはこれらと炭素数2~3の脂肪族アルコールとの 混合物に溶解する。
 - (ハ)放射線照射時に熱線を生じて、火傷の原因となる 金属を含まない。
 - (二)皮膚刺激性がないか或いは極めて低い。
- 30 この様な色素としては、下記の様なものが例示される。 以下において、色素名は、カラーインデックス(C.
 - I.)により表示する。また、下記における(a)、
 - (b)および(c)なる分類は、それぞれ以下の意味を 示す。
 - (a)…酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種にのみ溶解する。
- (b)…酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ア に ミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケト ンからなる群から選ばれた少なくとも1種と炭素数2~ 3の脂肪族アルコールとの混合物に溶解する。
 - (c)…酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少なくとも1種と炭素数2~3の脂肪族アルコールのいずれにも溶解する。

A. 黒色系

- (b)…Sol.Black 5,Sol.Black 7 など。
- (c)…Sol.Black 3,Sol.Black 42, Sol.Black 50など.

WEST

3

B. 青色系

(a)…Sol.Blue 83,Sol.Blue 105, Sol.Blue 112など。

- (b)…Sol.Blue 83 など。
- (c) …Sol.Blue 2,Sol.Blue 4,Sol.Blue 5,Sol.Blue 11,Sol.Blue 12,Sol.Blue 14,Sol.Blue 35,Sol.Blue 36,Sol.Blue 49,Sol.Blue 63,Sol.Blue 78,Basic Blue 7など。

C. 赤色系

- (a)…Sol.Red 18,Sol.Red 25 など。
- (b) …Sol.Red 30,Sol.Red 216など。
- (c)…Sol.Red 1,Sol.Red 23,Sol.Red 27,Sol.Red 81など。

D. 黄色系

- (a)…Sol.Yellow 114,Sol.Yellow 18,Sol.Yellow 4, Sol.Yellow 5など。
- (b)…Sol.Yellow 95 など。
- (c) …Sol.Yellow 2, Sol.Yellow 6, Sol.Yellow 15, Sol.Yellow 16, Sol.Yellow 29, Sol.Yellow 30, Sol.Yellow 33, Sol.Yellow 44, Sol.Yellow 48, Sol.Yellow 56, Sol.Yellow 93, Sol.Yellow 151など。

E. オレンジ系

- (a) …Sol.Orange 22, Sol. Red 188 など。
- (c) …Sol.Orange 1,Sol.Orange 2,Sol.Orange 14,So 1.Yellow 14 など。

* F. その他 (c)…Soi

(c)…Sol.Red 49,Sol.Red 82,Sol.Red 49(ピンク系);Sol.Violet 3(バイオレット系);Sol.Red 3(ブラウン系)など。

4

本発明において、赤色系の色素を使用する場合には、他 の色の色素と併用して、色相を変化させる必要があるこ とはいうまでもない。また、色素が溶剤成分としての酢 酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチ ルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンからなる 10 群から選ばれた少なくとも1種には溶解しない場合に は、溶剤成分としてこれらの少なくとも1種と炭素数2 ~3の脂肪族アルコールとの混合物を使用する必要があ る。本発明で使用する溶剤成分は、酢酸メチル、酢酸エ チル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトンお よびメチルイソブチルケトンからなる群から選ばれた少 なくとも1種またはこれらの少なくとも1種と炭素数2 ~3の脂肪族アルコールとの混合物である。炭素数2~ 3の脂肪族アルコールとしては、具体的にエチルアルコ ール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコー ルなどが例示される。これらのアルコールは、殺菌作用 を有するので、好ましい。本発明で固着剤成分として、 下記の構造単位を有するβ-エトキシエチルメタクリル

【化1】

樹脂を使用する。

(-CH₂ · C (CH₃) · COOCH₂ · CH₂ OCH₂ · CH₃)

上記式において、nは、特に限定されるものではない が、通常900~2500程度である。本発明インキ組 成物には、必要に応じて、乾燥速度調整剤を配合するこ とができる。この様な乾燥速度調整剤には、溶剤成分に 溶解し、溶剤成分よりも遅乾性であり、皮膚に対する刺 激性がないが或いは極めて少ないことが要求される。こ の様な乾燥速度調整剤としては、2価および3価のアル コールが挙げられ、より具体的には下記の様なものが例 示される;プロピレングリコール、トリメチレングリコ ール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレング リコール、2,3ーブチレングリコール、ペンタメチレ ングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、 1,2,6-ヘキサントリオールなど。これらの乾燥速 度調整剤としては、プロピレングリコール、1,3-ブ チレングリコール、グリセリンなどがより好ましい。本 発明によるスキンマーク用インキ組成物は、固着剤成分 としてのβ-エトキシエチルメタクリル樹脂100部に 対し、色素成分1~2000部程度(より好ましくは5 ~500部)程度および溶剤成分250~19600部 程度(より好ましくは5~500部)程度の割合からな っている。色素成分の配合量が多すぎる場合には、イン キ吸蔵部とペン先とを備えたマーカー容器にインキ組成 物を収容して使用する際に、ペン先での目詰まりを生じ※50

※やすいのに対し、少なすぎる場合には、発色性が低くな って、実用性に欠けることになる。溶剤成分の量が多す ぎる場合には、皮膚に対してマーキングを行なう際に、 にじみを生じたり、或いは皮膚に対する定着が不十分と なるのに対し、少なすぎる場合には、インキ組成物の粘 度が高まって、経時的安定性が低下する。使用に際して の容易さを考慮すると、インキ組成物の粘度は、50cp s 以下であることが好ましい。また、インキ組成物を構 成する各材料の種類および配合割合などにより定まるそ の乾燥速度を調整する必要がある場合には、上記の乾燥 速度調整剤を配合すれば良い。乾燥速度調整剤の配合量 は、特に限定されないが、固着剤成分としてのβ-エト キシエチルメタクリル樹脂100部に対し、6000部 (より好ましくは1500部)を超えない量である。乾 燥速度調整剤の配合量が多すぎる場合には、皮膚に付与 されたインキ組成物の乾燥が著るしく遅くなり、マーキ ング部が不鮮明となったりする。乾燥速度調整剤の配合 により、より具体的には、インキ組成物を容器に収容し た場合のキャップオフ性などを改善することができる。 本発明によるスキンマーク用インキ組成物は、例えば、 溶剤成分に撹拌下に固着剤成分を添加して溶解させ、さ らに撹拌下に色素成分を添加して溶解させることによ り、製造することができる。但し、インキ組成物の製造

方法は、この様な方法に限られるものではないことは、 いうまでもない。本発明によるスキンマーク用インキ組 成物を収容するマーカー容器は、特に限定されるもので はないが、インキ吸蔵部とペン先(例えば繊維束チップ 製)とを備えた形式とすることが好適である。但し、本 発明によるスキンマーク用インキ組成物は、これ以外の 形態で使用することも可能である。

【発明の効果】本発明によるスキンマーク用インキ組成 物は、以下の様な効果を発揮する。

ーマーキング後に皮膚に形成される膜は、密着性および 10 特徴とするところをより一層明確にする。 伸展性に優れている。

−従って、入浴しても、強く擦らない限り、皮膚から脱 落することはない。また、関節などの可動部分のマーキャ *ングにも適している。

マーキング後に皮膚に形成される膜は、皮膚呼吸、発 汗などを妨げない。

6

- 非赤色の濃い色相のインキなので、所定位置の識別が 容易である。

- 太陽光線をあまり通過させないので、マーキングは耐 久性に優れている。

-放射線を照射した場合にも、熱線を発生させない。 【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の

実施例1

下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用 インキ組成物を調製した。

C.I.Sol.Black 3

(商標 "スーダンブラックX60 "、BASF AG 製)

230部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸エチル

3200部

実施例2

. . . .

※インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用※20

C.I.Sol.Blue 5 (商標"オイルブルー603"、

オリエント化学工業(株)製)

10部

557部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸エチル 4500部

770部 nープロピルアルコール

80部 プロピレングリコール

実施例3

★インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、緑色のスキンマーク用★

C.I.Sol.Blue 63

(商標 "セレスブルー603 "、BAYER AG製) 10部

C.I.Sol.Yellow 56 (商標 "オイルエロー56" 、

50部 オリエント化学工業(株)製)

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製) 100部

550部 酢酸ブチル

実施例4

☆インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用☆

エチルアルコール

C.I.Sol.Blue 2

(商標 "ブルーベース643 "、BASF AG 製) 50部

C.I.Sol.Red 18 (商標 "オイルスカーレトTR-71 "、

中央合成化学(株)製) 20部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製) 100部

酢酸エチル 1500部 メチルイソプチルケトン 1000部

グリセリン 63部

実施例5

▶インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用◆50

```
(5)
                                               8
          C.I.Sol.Black 5 (商標 "スピリットブラックNo.850"、
                                            450部
          住友化学工業(株)製)
           β-エトキシエチルメタクリル樹脂
           (商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製)
                                           100部
          酢酸アミル
                                           2400部
           イソプロピルアルコール
                                           5500部
                                           1400部
           プロピレングリコール
実施例6
                                *インキ組成物を調製した。
下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用*
          C.I.Sol.Blue 14 (商標 "オイルブルーBA、
           中央合成化学(株)製)
                                            120部
           β-エトキシエチルメタクリル樹脂
           (商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製)
                                            100部
                                            284部
          酢酸メチル
                                            500部
           メチルイソエチルケトン
                                           1333部
           イソプロピルアルコール
実施例7
                                ※用インキ組成物を調製した。
下記の各成分を均一に混合して、深緑色のスキンマーク※
          C.I.Basic.Blue 7 (商標 "オイルブルーNo.8、
           中央合成化学工業(株)製)
                                            170部
          C.I.Sol.Orange 22 (商標 "オイルオレンジ22"、
           オリエント化学工業(株)製)
                                             80部
           β-エトキシエチルメタクリル樹脂
           (商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製)
                                            100部
           酢酸エチル
                                           1007部
                                            214部
           1.3-ブチレングリコール
                                ★インキ組成物を調製した。
実施例8
下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用★
          C.I.Sol.Violet 7
           (商標"バイオレットベース604"、BASF AG 製)
                                             90部
           β-エトキシエチルメタクリル樹脂
           (商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製)
                                            100部
           酢酸エチル
                                           2000部
                                           3800部
           エチルアルコール
                                           3000部
           nープロピルアルコール
                                ☆インキ組成物を調製した。
比較例1
下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用☆
           C. I. Sol. Black 3
           (商標 "スーダンブラック X 6 0 "、BASF AG 製)
                                              230部
           アルキルフェノール樹脂
           (商標 "タマノール100S"、荒川化学工業(株)製)
                                           100部
                                           3200部
           酢酸エチル
比較例2
                                ◆インキ組成物を調製した。
下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用◆
          C.I.Sol.Blue 5 (商標 "オイルブルー603 、
           オリエント化学工業(株)製)
                                             10部
           ニトロセルロース(商標 "RS1/4"、
           ダイセル化学工業(株)製)
                                            100部
```

4550部

770部

酢酸エチル

nープロピルアルコール

10 80部

プロピレングリコール

9

* インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、緑色のスキンマーク用*

C.I.Sol.Blue 63

(商標 "セレスブルー603 "、BAYER AG製) 10部

C.I.Sol.Yellow 56 (商標"オイルエローGGS"、

オリエント化学工業(株)製) 50部

マレイン酸樹脂

(商標"マルキードNo.33"、

荒川化学工業 (株) 製)100部酢酸ブチル550部

エチルアルコール

557部

比較例4

比較例3

. . .

※インキ組成物を調製した。

★インキ組成物を調製した。

下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用※

C.I.Sol.Blue 2

(商標 "ブルーベース643 "、BASF AG 製) 50部

C.I.Sol.Red 18 (商標 "オイルスカーレトTR-71"、

中央合成化学(株)製) 20部

ポリアミド樹脂

(商標"バーサミド711"、

ヘンケル日本 (株) 製)100部酢酸エチル1500部メチルイソブチルケトン1000部

グリセリン

63部

比較例5 下記の各成分を均一に混合して、黒色のスキンマーク用★

C.I.Sol.Black 34 (商標 "バリファーストブラック

No.850"、オリエント化学工業(株)製) 450部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製)100部酢酸アミル2400部イソプロピルアルコール5500部プロピレングリコール1400部

本比較例で使用した色素は、クロム錯塩を含むモノアゾ ☆下記の各成分を均一に混合して、青色のスキンマーク用 染料である。 インキ組成物を調製した。

比較例6

ជ

C.I.Sol.Blue 25 (商標 "ザポンファーストブルーIFL 、

BASF AG 製) 120部

β-エトキシエチルメタクリル樹脂

(商標 "ダイヤナールHR-836"、三菱レイヨン(株)製)100部酢酸メチル284部メチルイソエチルケトン500部イソプロピルアルコール1333部

本比較例で使用した色素は、銅フタロシアニン染料である。

◆下記の各成分を均一に混合して、深緑色のスキンマーク 用インキ組成物を調製した。

比較例7

C.I.Basic.Blue 7 (商標"オイルブルーNo.8、

中央合成化学工業(株)製) 170部

C.I.Sol.Orange 62 (商標 "バリファーストオレンジ62"、

オリエント化学工業(株)製) 80部

1 1

酢酸エチル

1,3-ブチレングリコール

本比較例で使用したC.I.Sol.Orange 62 は、クロム錯塩 を含むモノアゾ染料である。

比較例8

. . .

C.I.Sol.Violet 21

(商標 "スピロンバイオレットRH"、 オリエント化学工業(株)製)

酢酸エチル

エチルアルコール

n-プロピルアルコール

本比較例で使用した色素は、金属錯塩を含むモノアゾ染 料である。

参考例1

上記の各実施例および比較例で得られたスキンマーク用 インキ組成物をインキ吸蔵部と繊維束チップ製ペン先と を備えた形式の容器に充填して、以下の各テストを行な った。

(1)付着性

被検者の腕部の皮膚にインキにより線状のマーク(幅約 20 III…2.0<R'/R 2mm×長さ約50mm)を描き、1日1回の入浴を行 なった後、肉眼で観察してマーク部の変化を調べた。但 し、入浴に際しては、マーク部を擦らない様に注意し た。マーク部が認識できなくなるまでの日数を表1に示 す。 ×

12 1007部 214部

*下記の各成分を均一に混合して、紫色のスキンマーク用 インキ組成物を調製した。

> 90部 2000部 3800部 3000部

※(2)インキのにじみ性

ポリプロピレンフィルムにインキにより線状のマーキン グを行なった場合の線幅をRとし、被検者の腕部の皮膚 にインキにより線状のマーキングを行なったを場合の線 幅をR'として、以下の基準により、インキのにじみ性 を判断した。

I······1. $0 \le R' / R \le 1.5$

I I1. 5<R' /R<2. 0

(3) 熱線発生の有無

インキを塗布したポリプロピレンフィルムにX線を照射 して、熱線が発生するか否かを写真撮影したネガフィル ムにより観察した。

【表1】

13	付着性(日数)	<u>インキのにじみ</u>	14 <u>熟線の発生</u>	
実施例				
1	1 0	I	なし	
2	1 2	I	なし	
3	1 2	I	なし	
4	1 1	I	なし	
5	1 3	I	なし	
6	1 0	I	なし	
7	1 0	I	なし	
8	1 2	I	なし	
比較例				
1	3	I	なし	
2	3	I I	なし	
3	2	1 1	なし	
4	4	I	なし	
5	1 1	I	あり	
6	1 0	I	あり	
7	2	III	あり	
8	1	I I I	あり	

表1に示す結果から、本発明によるインキの優れた特性* *が明らかである。